

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 06052860

(43)Date of publication of application: 25.02.1994

(51)Int.CI.

HO1M 4/58  
HO1M 4/02  
HO1M 10/40

(21)Application number: 04220733

(71)Applicant:

SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing: 27.07.1992

(72)Inventor:

FUJIMOTO MASAHIWA  
NISHIO KOJI

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To lessen self-discharge and improve storage property of a lithium secondary battery by using graphite powder for a negative pole material and containing practically no graphite powder with less than 10  $\mu$  m particle size.

CONSTITUTION: In the case graphite powder is used for a negative pole material which can absorb and desorb lithium, practically no graphite powder with less than 10  $\mu$  m particle size is contained. For the physical properties of the graphite powder, d value (d002) in grating plane (002) of an X-ray diffraction is 3.35–3.40 $\text{\AA}$ , crystallite size in c-axial direction is 150 $\text{\AA}$  or more, specific surface area by BET method is 0.5–50m<sup>2</sup>/g, vacuum degree 1.9–2.3g/cm<sup>3</sup>. By using graphite powder containing no graphite powder whose particle size is small and has a lot of active points, self-discharge due to the reaction of the graphite and an electrolytic liquid is lessened and the storage property of the electrolytic liquid for a battery is improved.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-52860

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 01 M 4/58  
4/02  
10/40

識別記号  
H 01 M 4/58  
D  
Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-220733

(22)出願日 平成4年(1992)7月27日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

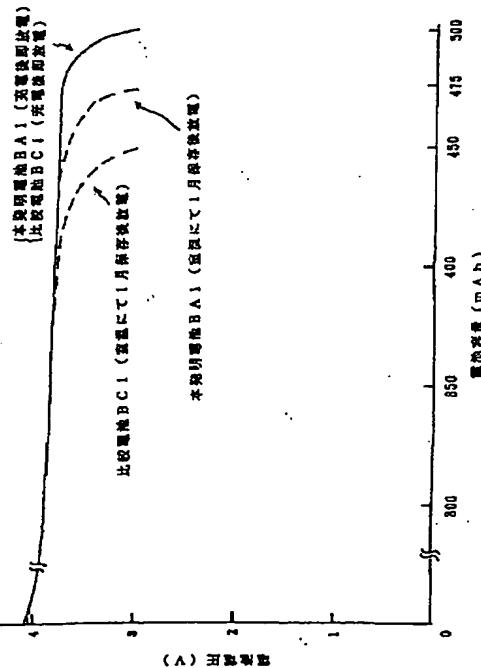
(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【構成】リチウムを吸収放出可能な負極材料として黒鉛粉末が使用されており、当該黒鉛粉末は10μm未満の粒径の黒鉛粉末を実質的に含有していない。

【効果】粒径が小さく活性点が数多く存在する黒鉛粉末を含まない黒鉛粉末が使用されているので、黒鉛と電解液との反応に因る自己放電が少なく、このため保存特性に優れる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムを吸蔵放出可能な負極材料として黒鉛粉末が使用されてなるリチウム二次電池であって、前記黒鉛粉末が粒径10μm未満の黒鉛粉末を実質的に含有していないことを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、黒鉛粉末を負極材料とするリチウム二次電池に係わり、特に保存特性の向上を目的とした当該黒鉛粉末の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池の負極材料として、可撓性に優れること、モッシー状のリチウムが電析するおそれがないことなどの理由から、黒鉛粉末などの炭素材料が、従前のリチウムやリチウム合金に代わる負極材料として検討されている。特に、黒鉛粉末は、リチウムを吸蔵・放出可能な量（容量）が多いため最近とみにその実用化が検討されている負極材料である。

【0003】しかしながら、黒鉛粉末にはコークスに比し数多くの活性点が存在するため、黒鉛粉末を負極材料とする電池には、黒鉛が電解液と反応して自己放電し易く、保存特性が良くないという問題があった。

【0004】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、自己放電の少ない、すなわち保存特性に優れたリチウム二次電池を提供するにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵放出可能な負極材料として黒鉛粉末が使用されてなるリチウム二次電池であって、前記黒鉛粉末が粒径10μm未満の黒鉛粉末を実質的に含有していないことを特徴とする。

【0006】本発明における負極材料たる黒鉛粉末は、天然黒鉛であるか人造黒鉛であるかを問われないが、次に挙げる物性を有するものが好ましい。

## ①X線回折における格子面(002)面のd値

(d<sub>002</sub>) : 3.35~3.40Å

## ②X線回折におけるc軸方向の結晶子の大きさ(Lc) : 150Å以上

③BET法による比表面積 : 0.5~50m<sup>2</sup>/g④真密度 : 1.9~2.3g/cm<sup>3</sup>

【0007】本発明においては、10μm未満の粒径の黒鉛粉末を実質的に含まない黒鉛粉末が負極材料として使用される。従来種々の平均粒径の黒鉛粉末が上市されているが、これらの上市品は、一般に粒径1~40μmの黒鉛粉末の混合物である。したがって、本発明においては、たとえば上市品を篩いにかけて10μm未満の粒径の黒鉛粉末を除去したものが使用されることとなる。

2

【0008】このように本発明において10μm未満の粒径の黒鉛粉末を含まない黒鉛粉末を使用することとしたのは、黒鉛粉末はその粒径が小さくなるにつれて活性点の数が多くなるので、黒鉛と電解液との反応による自己放電を実際上問題とならない程度にまで抑制するためには、10μm未満の粒径の黒鉛粉末を含まない比較的低活性の黒鉛粉末を使用することが好ましいからである。

【0009】本発明における黒鉛粉末は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の接着剤と混練して合剤として負極に使用される。

【0010】本発明は、リチウムを吸蔵放出可能な負極材料として黒鉛粉末が使用されたリチウム二次電池の保存特性を改良するために、10μm未満の黒鉛粉末を含まない黒鉛粉末を負極材料として使用した点に特徴を有する。それゆえ、電池を構成する他の要素、たとえば正極材料、電解液などについては、従来リチウム二次電池用として使用され、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

【0011】正極材料としては、リチウムを吸蔵放出可能な化合物であれば特に制限なく使用することができる。たとえば無機化合物としては、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの所謂トンネル状の空孔を有する酸化物や、TiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>等の層状構造の金属カルコゲン化物が例示されるが、組成式Li<sub>x</sub>MO<sub>y</sub>又はLi<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub>（ただし、Mは遷移元素、0≤x≤1、0≤y≤2）で表される複合酸化物が好適である。かかる複合酸化物の具体例としては、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>が挙げられる。

【0012】その他、ポリアニリン等の導電性ポリマーや導電性ポリマーにポルフィリンなどの陰イオンをドープしてなるドーバント含有導電性ポリマーを使用することも可能である。

【0013】上記正極材料は、アセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の接着剤と混練して合剤として正極に使用される。

【0014】電解液についても、特に制限されず、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート又はこれらの混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiC<sub>6</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>N(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等のフッ素含有リチウム塩を溶かした溶液など、従来リチウム二次電池用の電解液として提案され、或いは実用されている種々の電解液を使用することができる。

## 【0015】

【作用】本発明電池においては、10μm未満の粒径の黒鉛粉末を含まない活性点の数が比較的少ない黒鉛粉末が負極材料として使用されているので、黒鉛粉末と電解

液との反応が起こりにくい。このため、自己放電も起こりにくい。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0017】(実施例1)

【正極の作製】 $\text{LiCoO}_2$ 、と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂ディスパージョンとを、重量比 8.5 : 10 : 5 で混合して正極合剤を得た。この正極合剤を集電体としてのアルミニウム箔に圧延し、250°C で 2 時間真空中で加熱処理して正極を作製した。

【0018】【負極の作製】平均粒径 20  $\mu\text{m}$  の天然黒鉛を、粒径 10  $\mu\text{m}$  未満バスの篩にかけて、粒径 10  $\mu\text{m}$  以上の黒鉛粉末を得た。この篩い操作により、除去された粒径 10  $\mu\text{m}$  未満の黒鉛粉末は天然黒鉛の総量に對して約 10 重量% であった。このようにして得た粒径 10  $\mu\text{m}$  以上の黒鉛粉末に、結着剤としてのフッ素樹脂ディスパージョンを、重量比 9.5 : 5 の比率で混合して負極合剤を得た。この負極合剤を集電体としての銅箔に圧延し、250°C で 2 時間真空中で加熱処理して負極を作製した。

【0019】【電解液の調製】エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、溶質としての  $\text{LiPF}_6$  を 1 モル/リットル溶かして電解液を調製した。

【0020】【本発明電池の作製】以上の正負両極及び電解液を用いて円筒型の本発明電池 BA1 を作製した (電池寸法: 直径 14.2  $\text{mm}$ ; 長さ 50.0  $\text{mm}$ )。なお、セバレータとしては、ポリプロピレン製の微孔性薄膜 (ポリプラスチックス社製、商品名「セルガード 3401」) を用いた。

【0021】図 1 は作製した本発明電池 BA1 の断面図であり、図示の本発明電池 BA1 は、正極 1 及び負極 2、これら両電極を離隔するセバレータ 3、正極リード 4、負極リード 5、正極外部端子 6、負極缶 7 などからなる。正極 1 及び負極 2 は電解液が注入されたセバレータ 3 を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶 7 内に収容されており、正極 1 は正極リード 4 を介して正極外部端子 6 に、また負極 2 は負極リード 5 を介して負極缶 7 に接続され、電池 BA1 内部で生じた化学エネルギー

を電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0022】(比較例 1) 実施例 1 で使用した天然黒鉛と同じ天然黒鉛を、篩いにかけずにそのまま使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、比較電池 BC1 を作製した。

【0023】(保存特性試験) 本発明電池 BA1 及び比較電池 BC1 について、充電後保存せずに直ちに放電した場合及び充電後室温 (25°C) にて 1 月保存した後に放電した場合のそれについて、充電電流 200 mA で充電終止電圧 4.1 V まで充電した後、放電電流 200 mA で放電終止電圧 3.0 V まで放電して、各電池の放電特性を調べた。

【0024】図 2 は、各電池の放電特性を、縦軸に電池電圧 (V) を、横軸に放電容量 (mAh) をとって示したグラフである。

【0025】同図より、充電後保存せずに直ちに放電した場合は、両電池間に差異はないが、充電後室温にて 1 月保存した後に放電した場合は、本発明電池 BA1 では 47.5 mA h 程度にしか容量低下しておらず自己放電率が 5% / 月と小さいのに対して、比較電池 BC1 では 45.0 mA h 程度にまで容量が低下しており自己放電率が 10% / 月と、保存による容量低下が大きいことが分かる。

【0026】図 1 の実施例では本発明を円筒型電池を例に挙げて説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は扁平型、角型等、種々の形状のリチウム二次電池に適用し得るものである。

【0027】

【発明の効果】本発明電池では、負極材料として、粒径が小さく活性点が数多く存在する黒鉛粉末を含まない黒鉛粉末が使用されているので、黒鉛と電解液との反応に因る自己放電が少なく、このため保存特性に優れるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】円筒型の本発明電池 BA1 の断面図である。

【図 2】放電特性図である。

【符号の説明】

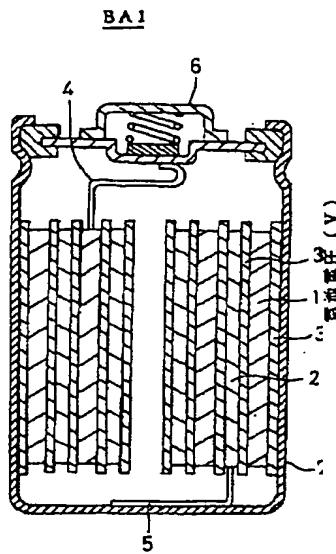
BA1 円筒型の本発明電池

1 正極

2 負極

3 セバレータ

【図1】



【図2】

